

51

Int. Cl. 2:

C 14 C 5/00

C 14 C 3/04

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



Henkel-Jahresbericht

DE 28 22 076 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 22 076

21

Aktenzeichen:

P 28 22 076.0

22

Anmeldetag:

20. 5. 78

23

Offenlegungstag:

29. 11. 79

24

Unionspriorität:

27 28 29

54

Bezeichnung:

Verwendung wasserunlöslicher Aluminiumsilikate bei der Lederherstellung

71

Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf

72

Erfinder:

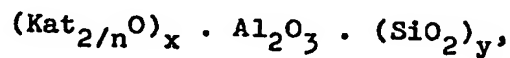
Plapper, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden;
Schumann, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath; Arndt, Emanuel,
4000 Düsseldorf; Ruscheinsky, Emil, 5090 Leverkusen

DE 28 22 076 A 1

"Verwendung wasserunlöslicher Aluminiumsilikate bei
der Lederherstellung"

Patentansprüche:

1. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser
enthaltender Aluminiumsilikate der allgemeinen
Formel



in der Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei-
und/oder ein dreiwertiges Kation, n eine Zahl von
1 - 3, x eine Zahl von 0,5 bis 1,8, y eine Zahl
>6 bis 50, vorzugsweise >6 bis 20 bedeuten, mit
einer Partikelgröße von 0,1 µ bis 5 mm und einem
Calciumbindevermögen von 0 - 200 mg CaO/g wasser-
freier Aktivsubstanz, bei der Lederherstellung.

2. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1,
bei denen in vorgenannter Formel Kat ein Natrium-
ion, ein Erdalkalimetallion, vorzugsweise Calcium-
oder Magnesiumion, ein Zinkion, ein Aluminiumion
oder ein Gemisch dieser Ionen bedeutet.
3. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1
und 2, die eine wenigstens teilweise Säurelöslich-
keit im pH-Bereich von 2,5 bis 5, vorzugsweise
3,5 bis 4,5 aufweisen.

4. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1 - 3, die von einer Lösung aus 2,5 ml konzentrierter Ameisensäure in 100 ml Wasser wenigstens teilweise gelöst werden.
5. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1 - 4, die bei langsamem Titrieren unter Rühren im Laufe von 8 - 30 Minuten bei einer Temperatur von 22°C einer Suspension von 2 g Aluminiumsilikat (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) in 100 ml destilliertem Wasser mit konzentrierter Ameisensäure nach einer Gesamtzugabe von 2 ml Säure einen pH-Wert der Suspension oberhalb von 2,5 ergeben.
6. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1 - 5, bei denen der nach Zugabe von 2 ml Ameisensäure erreichte pH-Wert der Suspension zwischen 2,5 und 5,5, vorzugsweise zwischen 3,5 und 4,5 liegt.
7. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1 - 6 in Kombination mit anionischen und/oder nichtionischen Tensiden in effektiven Mengen von ca. 10 - 50 g/l Silikat und ca. 10 - 50 g/l Tensid zur Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen.
8. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1 - 6 in Kombination mit Addukten von 5 - 30 Mol Äthylenoxid an höhere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren oder Fettamine mit 8 - 18 C-Atomen zur Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen.

9. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1 - 6 in einer Menge von 5 - 80 g/l zum Gerben und Nachgerben von Pelzfellen und Leder in Kombination mit Chromgerbstoffen, synthetischen und/oder pflanzlichen Gerbstoffen.
10. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 1 - 6 in einer Menge von 2 - 20 g/l zur Neutralisation von Leder.

4000 Düsseldorf, den 17.5.1978
Henkelstraße 67

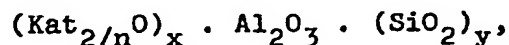
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Z-SÜ

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5758

"Verwendung wasserunlöslicher Aluminiumsilikate bei
der Lederherstellung"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung wasserun-
löslicher, vorzugsweise Wasser enthaltender Aluminium-
silikate der allgemeinen Formel



in der Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei- und/
oder ein dreiwertiges Kation, n eine Zahl von 1 - 3,
x eine Zahl von 0,5 bis 1,8, y eine Zahl > 6 bis 50,
vorzugsweise > 6 bis 20 bedeuten, mit einer Partikel-
größe von 0,1 μ bis 5 mm und einem Calciumbindevermögen
von 0 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz, bei
der Lederherstellung.

Eines der aktuellsten Probleme bei der Lederherstellung
ist der teilweise oder vollständige Ersatz von Hilfs-
mitteln, die die Abwässer der Betriebe stark belasten.
Dies ist in besonderem Maße der Fall bei der Entfettung
und Vorgerbung von Pickelblößen sowie bei der Gerbung
von Pelzfellen und Leder. Hierbei werden außer Gerb-

stoffen sonstige Hilfsmittel, wie Löse- und Entfettungsmittel, Tenside, Elektrolyte, Phosphate, Neutralisationsmittel usw. eingesetzt.

Die Erfindung hat zum Ziel, den Chemikalieneinsatz und die Abwasserbelastung bei der Lederherstellung zu vermindern. Zu diesem Zweck werden erfindungsgemäß bestimmte Aluminiumsilikate eingesetzt, die die üblicherweise verwendeten Hilfsmittel teilweise oder vollständig ersetzen können und die infolge ihrer ökologischen Unbedenklichkeit zu einer erheblichen Verbesserung der Abwassersituation führen.

Der Einsatz der Aluminiumsilikate hat sich insbesondere bei den folgenden Prozessen als nützlich erwiesen:

Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen:

Die heute vielfach verwendeten Pickelblößen als Ausgangsmaterial für die Lederherstellung sind mit Salz und Säure vorbehandelt und dadurch konserviert. Der pH-Wert des Materials in diesem Zustand ist ca. 2.

In der vor der eigentlichen Gerbung stattfindenden Entfettung muß unbedingt darauf geachtet werden, daß eine Schädigung der Hautstruktur durch Quellung vermieden wird. Dies geschieht im allgemeinen durch konzentrierte Salzlösungen (6° - 8° /Bé). Zur Entfettung werden je nach Art der vorgesehenen Gerbung anionische oder nichtionische Tenside und eventuell auch Lösungsmittel den Flotten zugesetzt.

Seit die Gerbwirkung von Polyphosphaten bekannt ist, setzt man beim Aufweichen und Entfetten des Hautmaterials Polyphosphate wie Hexamethaphosphat zu. Durch deren schwache Gerbwirkung wird die Quellung verhindert.

Die Gerbwirkung selbst ist jedoch nicht so ausgeprägt, daß dadurch der Ledercharakter in diesem Stadium der Lederherstellung bereits festgelegt ist.

Der Einsatz der Aluminiumsilikate bei der Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen führt insbesondere zu folgenden Vorteilen:

Durch die Einsparung von Phosphaten wird die Gefahr der Eutrophierung von Gewässern, hervorgerufen durch phosphathaltige Abwässer, vermindert.

Auf die Verwendung von Lösungsmitteln zur Entfettung der Pickelblößen kann teilweise oder ganz verzichtet werden.

Die Aluminiumsilikate weisen ein erhebliches Säurebindungsvermögen auf und wirken dadurch entpickelnd.

Die von der Verwendung der Polyphosphate her bekannte Bildung störend gefärbter Chrom-Phosphat-Komplexe bei der anschließenden Chromgerbung wird vermieden.

Gerbung von Pelzfellen und Leder:

Die weitaus bedeutendste Gerbungsart ist die Chromgerbung. Sie beruht auf der Azidokomplexbildung und der Agglomeration der basischen Chromsalze mit den Carboxylgruppen des Kollagens. Daneben besitzen auch andere basische Metallsalze wie die des Eisens, Aluminiums, Zirkons, Titans und des Siliciums gerbende Eigenschaften. In der Praxis durchgesetzt haben sich jedoch lediglich bestimmte Aluminium- und Zirkonsalze als Kombinationsgerbstoffe. Siliciumverbindungen werden praktisch nicht eingesetzt, da die Ausgangsmaterialien, meist spezielle Wassergläser, im sauren Gerbmedium schwierig zu handhaben sind. Zusätzlich ist die Lederqualität speziell nach Alterung meist ungenügend, da Verhärtung, spröder Griff und Verlust der Reißfestigkeit eintreten können.

Der Einsatz der Aluminiumsilikate insbesondere bei der Chromgerbung bzw. der Kombinationsgerbung mit Chrom-, Aluminium- und Siliziumgerbstoffen führt zu folgenden Vorteilen:

Durch Verminderung der Menge an Chromgerbstoffen wird eine erhebliche Entlastung der Abwässer der Gerbereien erreicht. Der Chromgehalt reduziert sich dabei überproportional. Bei einer Reduzierung der Chrommenge um 50 % in der Flotte enthalten die Abwässer im Vergleich zur reinen Chromgerbung nur noch bis zu 15 % der üblichen Menge, wie aus einer Veröffentlichung von Dr. Ing. Siegfried Felten in "Wasser, Luft und Betrieb", Heft 3, 1964 hervorgeht.

Die beschriebenen Nachteile der Siliziumgerbstoffe werden vermieden, da sich die Aluminiumsilikate in dem bei der Gerbung vorliegenden sauren Medium (pH 3 - 4,5) zu Aluminiumsalzen und polymeren Kieselsäuren in feinsten Verteilung vollständig oder zum Teil auflösen.

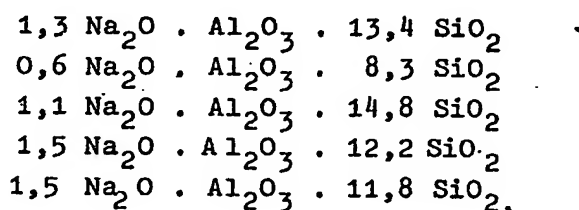
Bei der Kombinationsgerbung wirken die Aluminiumsilikate durch den eigenen Säureverbrauch selbst-abstumpfend. Auf den Einsatz zusätzlicher Abstufungsmittel kann daher verzichtet werden. Gleichzeitig wird die Gerbwirkung verstärkt.

Bei der Neutralisation der Chromleder können die erfindungsgemäß zu verwendenden Aluminiumsilikate als Neutralisationsmittel eingesetzt werden, ohne daß die Leder sich durch Polyphosphate unangenehm grün verfärben. Sie wirken dabei gleichzeitig als maskierendes Salz, wodurch das Ausfällen von hoch-basischen Chromsalzen vermieden wird. Zusätzlich wird ein Nachgerbeffekt erreicht.

Kochsalz und andere Elektrolyte können teilweise oder vollständig eingespart werden, so daß die Abwässer im Vergleich zum üblichen Verfahren nur geringe Mengen an Elektrolyten enthalten.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Aluminiumsilikaten handelt es sich um amorphe, kristalline, synthetische und natürliche Produkte, die die vorstehend genannten Bedingungen erfüllen. Sie lassen sich in einfacher Weise herstellen, z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser. Zu diesem Zweck können wäßrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen,

als wäßrige Lösung vorliegenden Komponente, umgesetzt werden. Die Einführung mehrwertiger Kationen kann nach literaturbekannten Verfahren durch Austausch von einwertigen Kationen, z.B. Natriumionen, gegen zwei- und dreiwertige Kationen wie Calcium-, Magnesium-, Zink- oder Aluminiumionen erfolgen. Die natürlichen Aluminiumsilikate können neben den erwähnten Kationen auch noch andere Kationen in schwankender, meist geringer Menge enthalten. Hierzu zählen z.B. Lithium-, Kalium-, Thallium-, Mangan-, Kobalt-, Nickelionen. In synthetischen Aluminiumsilikaten können als Kationen auch quartäre Stickstoffverbindungen, wie z.B. Ammoniumionen in wechselnder Menge enthalten sein. Das Ausmaß der Beladung der Aluminiumsilikate mit den erwähnten Kationen hängt weitgehend von der Größe der Selektivitätskoeffizienten ab. Vorteilhafterweise werden jedoch solche Aluminiumsilikate der angegebenen allgemeinen Zusammensetzung verwendet, bei denen in der allgemeinen Formel Kat ein Alkalimetallion, vorzugsweise ein Natriumion darstellt. Beispiele für derartige Produkte lassen sich durch nachstehende Formeln wiedergeben:



Die durch Fällung oder nach anderen Verfahren hergestellten, in feinverteilter Zustand in wäßriger Suspension vorliegenden Aluminiumsilikate können durch Erhitzen auf Temperaturen von 50 - 200°C vom amorphen in den gealterten bzw. in den kristallinen Zustand überführt werden. Das in wäßriger Suspension vorliegende, amorphe oder

kristalline Alkalialuminiumsilikat läßt sich durch Filtration von der verbleibenden wäßrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z.B. 50 - 800°C trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Wasserfreie Produkte erhält man bei 800°C. Bevorzugt sind jedoch die wasserhaltigen Produkte, insbesondere solche, wie sie durch Trocknung bei 50 - 400°C, insbesondere 50 - 200°C erhalten werden. Geeignete Produkte können auf ihr Gesamtgewicht bezogen z.B. Wassergehalte von ca. 2 - 30 % aufweisen.

Die Aluminiumsilikate können in sehr unterschiedlicher Teilchengröße zur Anwendung kommen. Diese kann z.B. zwischen 0,1 μ und etwa 5 mm liegen. Bevorzugte Partikelgrößen betragen etwa 1 - 12 μ zur Herstellung feinteiliger Suspensionen, bzw. 0,05 bis 5 mm für grobdisperse, filtrierbare Dispersionen.

Zur Ausbildung geringer Teilchengrößen von 1 - 12 μ können bereits die Fällungsbedingungen beitragen, wobei man die miteinander vermischten Aluminat- und Silikatlösungen - die auch gleichzeitig in das Reaktionsgefäß geleitet werden können - starken Scherkräften aussetzt, indem man z.B. die Suspension intensiv rührt. Stellt man kristallisierte Aluminiumsilikate her - diese werden erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt - , so verhindert man die Ausbildung großer, gegebenenfalls sich durchdringender Kristalle durch langsames Rühren der kristallisierenden Masse. In gröberem Zustand anfallende Aluminiumsilikate lassen sich auf die gewünschte Korngröße mahlen.

Ein wesentliches Kriterium für die erfindungsgemäße Verwendbarkeit aller vorstehend genannten Aluminiumsilikate ist deren wenigstens teilweise Säurelöslichkeit im pH-Bereich von 2,5 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4,5. Die Produkte, die diese Forderung erfüllen, werden von einer Lösung aus 2,5 ml konzentrierter Ameisensäure in 100 ml Wasser wenigstens teilweise gelöst. Dieser Säurelöslichkeitstest wird in folgender Weise durchgeführt:

Eine Suspension von 2 g Aluminiumsilikat (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) in 100 ml destilliertem Wasser wird unter Rühren im Laufe von 8 - 30 Minuten bei einer Temperatur von 22°C langsam mit 2 ml konzentrierter Ameisensäure versetzt. Bei einem erfindungsgemäß verwendbaren Aluminiumsilikat muß sich nach der Gesamtzugabe der 2 ml Ameisensäure ein pH-Wert der Suspension oberhalb von 2,5, zwischen 2,5 und 5,5, vorzugsweise zwischen 3,5 und 4,5 ergeben. Werden diese pH-Werte bei der Titration erreicht, so liegt ein Aluminiumsilikat vor, das im Hinblick auf sein Säurebindungsvermögen für den erfindungsgemäßen Einsatz geeignet ist. Produkte, bei denen nach dieser Methode ein pH-Wert außerhalb dieses Bereichs gefunden wird, besitzen entweder ein zu niedriges Säurebindevermögen oder eine zu hohe Alkalität und sind im erfindungsgemäßen Sinne nicht verwendbar.

Das Ca-Bindevermögen kann in folgender Weise bestimmt werden:

1 l einer wäßrigen, 0,594 g CaCl_2 (= 300 mg CaO/l = 30° dH) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminiumsilikat, berechnet als wasserfreies Pro-

dukt, versetzt. Dann wird die Suspension 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 22°C kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminiumsilikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg CaO/g Aluminiumsilikat nach der Formel: $(30-x) \cdot 10$.

Das Entfetten und Vorgerben der stark sauren Pickelblößen (pH ca. 2) wird in bekannter Weise, z.B. im Gerbfaß durchgeführt. Dabei werden die Aluminiumsilikate vorzugsweise in Kombination mit Tensiden, insbesondere anionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt. Als anionische Tenside kommen vor allem höhere Sulfate oder Sulfonate mit 8 - 18 C-Atomen in Betracht, wie primäre und sekundäre Alkylsulfate, Alkylsulfonate oder Alkylarylsulfonate. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise die Addukte von 5 bis 30 Mol Äthylenoxid an höhere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren oder Fettamine mit 8 - 18 C-Atomen. Die anionischen und nichtionischen Tenside können mit Vorteil im Gemisch eingesetzt werden. Die Verwendung von kationischen Tensiden, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Hexadecyldimethylammoniumchlorid, ist ebenfalls möglich. Daneben besteht die Möglichkeit, die Aluminiumsilikate als gesonderte Hilfsmittel konventionellen Flotten zuzusetzen oder sie in Verbindung mit einem geringen Anteil an sauren Chromgerbstoffen kombiniert anzuwenden.

Für den erfindungsgemäßen Einsatz benötigt man ca.
10 - 50 g/l an Tensiden und effektive Mengen von ca.
10 - 50 g/l an Aluminiumsilikat.

/10

Zur Unterstützung der fettlösenden Wirkung der Reinigungsflotte beim Entfetten stark fetthaltiger Pickelblößen können weiterhin Fettlösungsmittel in Mengen von 10 - 100 g/l zugesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel werden ausgewählt aus der Gruppe der Petrolkohlenwasserstoffe, Hydroaromaten, Alkylbenzole und Mineralöle. Im allgemeinen kann jedoch auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichtet werden.

Die Gerbung von Pelzfellen und Leder wird ebenfalls in üblicher Weise durchgeführt, wobei je nach Lederart die bekannten Gerbstoffe, z.B. vegetabilisch-synthetische Gerbstoffe, Chromgerbstoffe usw. unter Zusatz von Elektrolyten, wie Kochsalz, anorganischen oder organischen Säuren, wie Schwefelsäure, Ameisensäure oder Essigsäure usw. eingesetzt werden.

Entpickelung und Gerbung können in bekannter Weise miteinander kombiniert werden. Anschließend kann eine Nachgerbung und Fettung des Leders erfolgen.

Der Einsatz der Aluminiumsilikate bei den genannten Gerbprozessen beträgt 5 - 80 g/l Gerbb Brühe. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung der Produkte bei der Chromgerbung.

Auch bei der Neutralisation des Leders können die Aluminiumsilikate mit Vorteil verwendet werden, da sie sich im sauren Medium unter Säurebindung und Bildung von Alkali- und Aluminiumsalzen sowie polymeren Kieselsäuren zersetzen. Man benötigt in diesem Falle 2 bis 20 g/l an Aluminiumsilikat.

2822076

Patentanmeldung D 5758

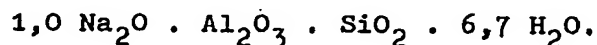
.14.

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Die Aluminiumsilikate lassen sich als trockene Pulver durch Einrühren in Wasser oder Dispergiermittel enthaltende Lösungen leicht in stabile Dispersionen überführen und in dieser Form gut handhaben und ohne Schwierigkeiten mit Wasser verdünnen. Sie können jedoch auch den Gerbbrühen o. dgl. in Form von Granulaten zugesetzt und nach Beendigung des Prozesses gegebenenfalls wieder abfiltriert und somit aus dem Abwasser entfernt werden.

Herstellung des Aluminiumsilikats A

Bei diesem Aluminiumsilikat handelt es sich um einen synthetischen Zeolith (Mordenit), bei dem gemäß der vorgenannten Formel y einen Wert >6 aufweist. Die Herstellung derartiger Aluminiumsilikate ist in der Monographie von Donald W. Breck, Zeolite, Molecular Sieves, Verlag John Wiley & Sons, N.Y., näher beschrieben. Die Herstellung des synthetischen Mordenits erfolgt aus den Reaktionskomponenten Natriumaluminat und Kieselsäure bei Temperaturen zwischen $265 - 295^{\circ}\text{C}$, während 2 - 3 Tagen und liefert ein Produkt folgender Zusammensetzung:



Weitere Aluminiumsilikate, bei denen gemäß vorgenannter Formel y einen Wert >6 besitzt, werden nachstehend durch handelsübliche Produkte charakterisiert.

/12

909848/0063

Aluminiumsilikat B

Handelsübliches amorphes Aluminiumsilikat, Typ

"Zeolex 23 A" der Firma Huber Corp.

Zusammensetzung: $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,2 \text{ SiO}_2$.

Aktivsubstanzgehalt: 82 %.

Ca-Bindevermögen: 40 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Aluminiumsilikat C

Handelsübliches amorphes Aluminiumsilikat, Typ

"Zeolex 35 P" der Firma Huber Corp.

Zusammensetzung: $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11,8 \text{ SiO}_2$.

Aktivsubstanzgehalt: 82 %.

Ca-Bindevermögen: 46 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Aluminiumsilikat D

Handelsübliches amorphes Aluminiumsilikat Typ

"Silteg P 820" der Firma Degussa.

Zusammensetzung: $1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14,8 \text{ SiO}_2$.

Aktivsubstanzgehalt: 80 %.

Ca-Bindevermögen: 36 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Aluminiumsilikat E

Natürlicher Zeolith (Clinoptilolite), wie er in großen Mengen im Tagebau im Westen der USA gewonnen wird.

Zusammensetzung: $0,6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,3 \text{ SiO}_2$.

Aktivsubstanzgehalt: 86 %.

Ca-Bindevermögen: 0 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare natürliche Aluminiumsilikate, bei denen gemäß vorgenannter Formel y einen Wert >6 besitzt, stellen die nachfolgenden handelsüblichen Produkte der Firma The Anaconda Comp., Denver, USA dar:

Anaconda, natürlicher Zeolith

Type 1010: molares Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,8$.

Type 2020: molares Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,4$.

Type 3030: molares Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,0$.

Type 4040: molares Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,4$.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

/14

B e i s p i e l eBeispiel 1Entfettung und Vorgerbung von Schafpickelblößen für
vegetabil gegerbte Futterleder:

Die in den Beispielen angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf Pickelgewicht.

Schafpickelblößen (pH 1,8 in der Blöße) werden mit

50 % Wasser 38° C,

3 % Alkylphenolpolyglykoläther (9,5 ÄO),

5 % Aluminiumsilikat A

90 Minuten im Faß gewalkt, anschließend mit 100 % Wasser von 38° C verdünnt und weiter 60 Minuten gewalkt (pH der Blöße 3,8 - 4,0). Die Flotte wird verworfen und mit Wasser bei 35° C 15 Minuten gespült.

An die Stelle des Aluminiumsilikats A können mit gleich gutem Erfolg die vorgenannten Aluminiumsilikate B - E und andere treten.

Gerbung:

Die bei der Gerbung angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf das Blößengewicht. Die entfetteten und vorgegerbten Blößen werden mit

100 % Wasser 25° C,

10 % eines synthetischen hell- und mild-gerbenden Gerbstoffes handelsüblicher Art auf Basis von Phenolkondensationsprodukten, z.B. Basyntan N, BASF, 15 Minuten gewalkt, anschließend

- 4 % Zusatz eines handelsüblichen gerbstoffbe-
ständigen Fettungsmittels auf Basis sulfi-
tierter natürlicher Öle 45 Minuten in der-
selben Flotte gewalkt,
10 % Mimosa-Gerbstoff (Pulver) } gemeinsam
10 % Quebracho-Gerbstoff (Pulver) } zugesetzt
und 4 Stunden gegerbt

Die Leder werden anschließend in neuer Flotte mit 100 %
Wasser und 0,5 % Oxalsäure 30 Minuten behandelt und auf-
gehellert, wobei der pH-Wert im Bad sich auf etwa 4,1 -
4,2 einstellt.

Nach 10-minütigem Spülen der Leder bei 25°C werden die
Leder in üblicher Weise ausgereckt und hängegetrocknet.

Ohne die ökologisch bedenklichen, sonst notwendigen
höheren Salz- oder Polyphosphatmengen bei der Entfettung
und Vorgerbung erhält man Futterleder guter Qualität.

Beispiel 2

Entfettung und Vorgerbung von Schafpickelblößen für chromgegerbte Nappa-Bekleidungsleder:

Die entfleischten Pickelblößen werden wie bei Beispiel 1
entfettet und vorgegerbt (pH 3,8 - 4,0 in der Blöße).

Anschließend wird bei 35°C gespült, bis die Flotte
klar abläuft.

Gerbung:

- 100 % Wasser 25°C,
- 5 % eines handelsüblichen chromgerbstoffbeständigen synthetischen hellgerbenden Gerbstoffes auf Basis von Phenolkondensationsprodukten, z.B. Basyntan N, BASF,
- 30 Minuten im Faß, anschließend Zusatz von 20 %
- 20 % eines handelsüblichen basischen Chromgerbstoffes, z.B. Chromosal B, Bayer AG,
- Gerbdauer 5 Stunden (pH ca. 3,8 im Bad),
- Leder 1 - 2 Tage aufgebockt, anschließend gefalzt.

Nachgerbung:

- 200 % Wasser 45°C,
- 10 Minuten gespült, neue Flotte,
- 100 % Wasser 45°C,
- 3 % eines handelsüblichen basischen Chromgerbstoffes, z.B. Chromosal B, Bayer AG. -
- 15 Minuten Laufzeit,
- 2 % eines chromgerbstoffbeständigen und lichtbeständigen Fettungsmittels auf Basis sulfierter natürlicher Öle - 45 Minuten,
- 4 % eines mildgerbenden, neutralen Hilfsgerbstoffes auf Basis neutralisierter Naphthalinkondensationsprodukte, z.B. Tamol NNO, BASF,
- Laufzeit 30 Minuten, pH 4,4 im Bad, anschließend spülen bei 50°C - 10 Minuten.

Fettung:

- 150 % Wasser 50°C,
- 5-7 % handelsübliche weichmachende native oder synthetische Lederfettungsmittel, z.B. Chlorparaffinsulfonat, Laufzeit 45 Minuten.

Die bei der Fettung angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf das Falzgewicht.

Die Leder werden in üblicher Weise weiterbearbeitet und hängegetrocknet. Man erhält auf diese Weise ohne die sonst übliche und notwendige Mitverwendung von Kochsalz oder Polyphosphaten zur Entpickelung und Entfettung Nappaleder guter Qualität.

Beispiel 3

Schaffellgerbung:

Gut gewaschene und evtl. gebleichte Schaffelle werden 15 Minuten gespült bei 35°C im Fellhaspel.

Pickel und Gerbung:

Wasser 30 - 35°C, Flottenverhältnis 1:20.

60 g/l Kochsalz,

5 g/l eines handelsüblichen elektrolytbeständigen Pelzfettungsmittels, z.B. Chlorparaffinsulfonat, Laufzeit 30 Minuten,

5 g/l organische niedermolekulare Säuren, z.B. Essigsäure/Ameisensäuregemische, Laufzeit 3 Stunden über Nacht im Bad stehen lassen,

4-5 g/l handelsübliches basisches Chromgerbsalz, z.B. Chromosal B, Bayer AG,

7 g/l Aluminiumsilikat B

Laufzeit 3 Stunden, anschließend über Nacht stehen lassen (pH ca. 4,0 in der Flotte), anschließend 15 Minuten spülen, aufbocken und hängegetrocknen.

Auf diese Weise werden zwischen 1/3 und der Hälfte der sonst üblichen Chromgerbstoffmenge eingespart, wodurch der ökologisch bedenkliche Chromgehalt im Abwasser, ohne daß die Qualität der Schaffelle leidet, auf ca. 0,2 - 0,6 g/l Cr_2O_3 fällt.

An die Stelle von Aluminiumsilikat B können auch die anderen genannten Aluminiumsilikate A und C bis E treten.

Beispiel 4Chromgerbung von Rindoberleder:

In üblicher Weise geäscherte, entkalkte und gebeizte Rindsblöße wird nach kurzem Spülen bei 20° C gepickelt mit:

Pickel und Gerbung gemeinsam:

100 % Wasser 20° C,

7 % Kochsalz,

Laufzeit 10 Minuten, anschließend Zusatz von

0,6 % Ameisensäure, Laufzeit 20 Minuten,

0,6 % Schwefelsäure, Laufzeit 2 Stunden

über Nacht im Bad (pH 3,5 in der Blöße),

8 % eines handelsüblichen basischen Chromgerbsalzes, z.B.

Chromosal B, Bayer AG,

3 % Aluminiumsilikat C

Laufzeit 5 Stunden (pH ca. 3,8 im Bad).

Die gegerbten Leder werden über Nacht aufgebockt, anschließend gefalzt, neutralisiert, nachgegerbt und gefettet.

Anschließend werden die Leder in üblicher Weise getrocknet und fertiggestellt.

Auf diese Weise kann der angebotene Chromgerbstoff von normalerweise 10 % auf weniger als 8 % ohne Qualitätsminderung der Leder gesenkt werden, wobei der Chromgehalt im Abwasser von ca. 8 g/l Cr_2O_3 auf weniger als 1,5 g/l gesenkt werden kann.

Das Aluminiumsilikat C kann auch durch die Aluminiumsilikate A, B, D, E u.a. ersetzt werden.

Beispiel 5Neutralisation von Rindoberleder:

Vorarbeiten erfolgen wie bei Beispiel 4.

Neutralisation:

Gefalzte Leder (pH 3,7 - 4,2)
Spülen bei 35° C - 10 Minuten.
100 % Wasser 35° C,
0,5 - 1 % Aluminiumsilikat E
Laufzeit 30 Minuten,
pH im Lederschnitt 4,5 - 4,7.
Weitere Arbeiten wie bei Beispiel 4.

Man erhält auf diese Weise eine Neutralisations-
wirkung, verbunden mit einer gewissen Nachgerbung,
wobei eine narbenverfestigende Wirkung beobachtet wird.

Der Prozeß kann auch mit den Aluminiumsilikaten A - D
und anderen durchgeführt werden.

Beispiel 6

Gerbung von weißen Rindledern:

Vorbehandlung der Blößen incl. Entkalkung und Beize
erfolgt in üblicher Weise.

Pickel und Gerbung gemeinsam:

100 % Wasser 20° C,
7 % Kochsalz,
Laufzeit 10 Minuten,
0,7 % Ameisensäure - 15 Minuten,
0,7 % Schwefelsäure - 2 Stunden.
Über Nacht bleiben die Blößen im Pickelbad
(pH 3,2 im Blößenschnitt.
8 % Aluminiumsilikat D in das gleiche Bad,
1,5 % Schwefelsäure - Laufzeit 5 Stunden
(pH ca. 4,2 im Bad).
Anschließend aufbocken und falzen.

Nachgerbung und Fettung:

Die gefalzten Leder werden 10 Minuten bei 40°C gespült und in neuer Flotte behandelt mit:

100 % Wasser 40°C,

6 % eines neutralen, milden und hellgerbenden synthetischen Hilfsgerbstoffes auf Basis neutralisierter Naphthalinkondensationsprodukte, z.B. Tamol NNO, BASF, 30 Minuten Laufzeit.

10 % eines für weiße Leder geeigneten handelsüblichen elektrolyt- und gerbstoffbeständigen Fettlickers auf Basis sulfitierter natürlicher Öle, Laufzeit 45 Minuten.

4 % eines handelsüblichen Weißgerbstoffes auf Basis eines Phenolkondensationsproduktes, z.B. Basyntan WL, BASF. Neue Flotte.

200 % Wasser 45°C,

0,3 % Oxalsäure,

Laufzeit 15 Minuten.

Leder aufbocken und hängetrocknen.

Durch diese Kombination von Aluminiumsilikaten mit Weißgerbstoffen erhält man im Vergleich zur üblichen Gerbung mit Aluminiumgerbstoffen und Weißgerbstoffen ein volleres Leder mit besserer Wasserfestigkeit handelsüblicher Qualität.

Der Prozeß kann auch mit den anderen genannten Aluminiumsilikaten durchgeführt werden.

Beispiel 7Entfetten und Entpickeln von Schafpickelblößen

Die Schafpickelblößen (pH 1,8 - 2,0 in der Blöße) werden mit

50 % Wasser

2 % Alkylphenolpolyglykoläther (9,5 ÄO)

6 % aliphatischen Kohlenwasserstoffen

15 Minuten bei 35° C im Faß gewalkt. Anschließend werden

5 % Aluminiumsilikat Anaconda Type 2020

zugegeben, der pH-Wert auf pH 3,8 eingestellt und weitere 15 Minuten gewalkt. Nach Ablassen der Flotte wird mit 100 % Wasser bei 37° C während einer Laufzeit von 4 Stunden gut gespült.

An die Stelle von Anaconda Type 2020 können die vorgenannten Aluminiumsilikate A - E treten.

Die so vorgegerbten Leder können durch Chromgerbung oder vegetabilisch-synthetisch ausgegerbt werden.

Beispiel 8

Entfetten und Entpickeln von Schafpickelblößen

Die Schafpickelblößen (pH 1,8 - 2,0 in der Blöße) werden mit

50 % Wasser

2 % Alkylphenolpolyglykoläther (9,5 ÄO)

6 % aliphatischen Kohlenwasserstoffen

15 Minuten bei 35° C im Faß gewalkt. Anschließend werden

5 % Aluminiumsilikat A

0,25 % Chromoxid in Form eines handelsüblichen basischen Chromgerbsalzes, z.B. Chromosal B, Bayer AG,

zugegeben, der pH-Wert auf 3,9 - 4,0 eingestellt und weitere 15 Minuten gewalkt. Nach Ablassen der Flotte wird mit 100 % Wasser bei 37° C während einer Laufzeit von 4 Stunden gut gespült.

Das Aluminiumsilikat A kann durch die vorgenannten Aluminiumsilikate B - E ersetzt werden.

Die so vorgegerbten Leder können chrom-, vegetabilisch- oder synthetisch ausgegerbt werden.

Beispiel 9

Herstellung von Rindmöbelleder

In üblicher Weise geäscherte und entkalkte Rindsblöße einer Blößenstärke von 1,5 - 1,8 mm wird 15 Minuten mit Wasser bei 35° C gespült. Zur Durchführung der Beize werden die Blößen mit

200 % Wasser

1,5 % Ammoniumsulfat

0,3 % Essigsäure

30 Minuten bei 35° C im Faß gewalkt. Nach Zugabe von

1 % einer handelsüblichen Enzymbeize, z.B. Oropon O, Fa. Röhm, wird 60 Minuten lang weiter gewalkt. Der pH-Wert in der Haut liegt bei 7,8 - 8,0. Anschließend wird 15 Minuten mit Wasser bei 22° C gespült und zur Pickelbehandlung mit

100 % Wasser

8 % Kochsalz

zunächst 10 Minuten bei 22° C laufen gelassen.

danach unter weiterem Zusatz von

0,7 % Ameisensäure

Laufzeit 15 Minuten und

0,7 % Schwefelsäure

noch 2 Stunden im Faß laufen gelassen. Der pH-Wert in der Haut beträgt 3,5.

Zur nachfolgenden Gerbung wird mit
0,5 % Alkylsulfat
2,0 % eines handelsüblichen elektrolytbeständigen
Fettungsmittels, z.B. Chlorparaffinsulfonat, zu-
nächst 30 Minuten im Faß behandelt, nach Zugabe von
1,5 % Chromoxid in Form eines handelsüblichen basischen
Chromgerbsalzes, z.B. Chromosal B, Bayer AG,
weitere 2 1/2 Stunden und nach Zugabe von
2,6 % Aluminiumsilikat C
nochmals 4 Stunden laufen gelassen.

Die Flottenauszehrung der Gerbung beträgt ca. 1,4 g
Chromoxid pro Liter Gerbflotte bei einem pH-Wert von
4,0 in der Flotte.

Die Leder werden wie üblich weiter verarbeitet. Man
erhält weiche, griffige Möbel- bzw. Bekleidungsleder
guter Qualität. Der Gehalt an Chromoxid liegt bei
ca. 4,0 % bei 0 % Wasser.

Anstelle von Aluminiumsilikat C können mit gleichem
Erfolg die anderen vorgenannten Aluminiumsilikate
eingesetzt werden.

Beispiel 10

Herstellung von Rindoberleder

In üblicher Weise geäscherte und entkalkte Rindsblöße
einer Blößenstärke von 2,5 - 3 mm wird 15 Minuten mit
Wasser bei 35° C gespült. Zur Durchführung der Beize
werden die Blößen mit

200 % Wasser

1 % Ammoniumsulfat

0,2 % Essigsäure

30 Minuten bei 35° C im Faß gewalkt. Nach Zugabe
von

0,5 % einer handelsüblichen Enzymbeize, z.B. Oropon O,
Fa. Röhm,

/24

wird 20 Minuten weiter gewalkt. Der pH-Wert der Haut liegt bei 8,0 - 8,2. Anschließend wird 15 Minuten mit Wasser bei 22° C gespült und zur Pickelbehandlung mit

100 % Wasser

8 % Kochsalz

zunächst 10 Minuten bei 22° C laufen lassen, danach unter weiterem Zusatz von

0,7 % Ameisensäure

Laufzeit 15 Minuten und

0,7 % Schwefelsäure

noch 2 Stunden im Faß laufen lassen. Die Häute werden über Nacht im Bad stehen gelassen, der pH-Wert in der Haut beträgt 3,5.

Zur nachfolgenden Gerbung wird mit

1,75 % Chromoxid in Form eines handelsüblichen basischen Chromgerbsalzes, z.B. Chromosal B, Bayer AG, weitere 3 Stunden und nach Zugabe von

3 % Aluminiumsilikat B

nochmals 4 Stunden laufen lassen.

Der Chromoxidgehalt der Restflotte beträgt bei einem End-pH-Wert der Flotte von 4,0 weniger als 1,4 g/l.

Die Leder werden wie üblich weiterverarbeitet. Man erhält Leder guter Qualität mit ca. 4,1% Chromoxidgehalt.

Anstelle des Aluminiumsilikats B können die anderen vorgenannten Aluminiumsilikate eingesetzt werden.

Beispiel 11

Herstellung von Rindoberleder

In üblicher Weise geäscherte und entkalkte ungespaltene

Rindsblößen einer Blößenstärke von über 4 mm werden 15 Minuten mit Wasser bei 35° C gespült. Zur Durchführung der Beize werden die Blößen mit

200 % Wasser

2 % Ammoniumsulfat

0,5 % Essigsäure

45 Minuten bei 35° C im Faß gewalkt. Nach Zugabe von

0,5 % einer handelsüblichen Enzymbeize, z.B. Oropon O, Fa. Röhm, wird 30 Minuten weiter gewalkt. Der pH-Wert der Haut liegt bei 8,0. Anschließend wird 15 Minuten mit Wasser bei 22° C gespült und zur Pickelbehandlung mit

100 % Wasser

8 % Kochsalz

zunächst 10 Minuten bei 22° C laufen gelassen, danach unter weiterem Zusatz von

0,9 % Ameisensäure

Laufzeit 15 Minuten und

0,5 % Schwefelsäure

noch 2 Stunden im Faß laufen gelassen. Der pH-Wert der Häute liegt bei 3,6.

Zur nachfolgenden Gerbung wird mit

1,75 % Chromoxid in Form eines handelsüblichen basischen Chromgerbsalzes, z.B. Chromosal B, Bayer AG, weitere 4 Stunden und nach Zugabe von

1,5 % Aluminiumsilikat D

zunächst 1 Stunde und nach nochmaliger Zugabe von

1,5 % Aluminiumsilikat D

nochmals 3 Stunden laufen gelassen. Die Leder werden in der Flotte über Nacht stehen gelassen und ab und zu bewegt.

Der Chromoxidgehalt der Restflotte beträgt unter 1,5 g/l Cr_2O_3 . Die Leder werden wie üblich weiter verarbeitet. Man erhält Oberleder normaler Qualität mit ca. 4,0 % Chromoxidgehalt bei 0 % Wasser.

Das Aluminiumsilikat D kann durch die anderen vorgenannten Aluminiumsilikate ersetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.